

ビス-(2-ピリジルカルボニル)アミネートを含む錯体配位子およびクラスター配位子を構築素子とする集積型金属錯体-合成, 構造と磁性-

著者	梶原 孝志
号	43
学位授与番号	1149
URL	http://hdl.handle.net/10097/38790

氏名・(本籍)	かじ わら たか し 梶 原 孝 志
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理 第 1 1 4 9 号
学位授与年月日	平成 12 年 1 月 19 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
研究科, 専攻	平成 6 年 11 月 30 日 東北大学大学院理学研究科 (博士課程後期 3 年の課程) 化学専攻退学
学位論文題目	ビス-(2-ピリジルカルボニル) アミネートを含む錯体配位子およびクラスター配位子を構築素子とする集積型金属錯体 —合成, 構造と磁性—
論文審査委員	(主査) 教授 伊 藤 翼 教授 工 藤 博 司, 寺 前 紀 夫 助教授 大 塩 寛 紀

論 文 目 次

第一章	序論
第二章	配位子として働く $[M(\text{bpca})_2]$ ($M = \text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$)
第三章	錯体配位子 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpca})_2]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})_2]^+$ と Fe^{2+} からなる直線状三核錯体および一次元鎖状錯体
第四章	鉄(III)三核クラスター配位子に基づく高次多核錯体および関連する錯体
第五章	今後の展望

論 文 内 容 要 旨

第一章 序論

多数の金属イオンが集積した集積型金属錯体は, 金属イオン間の相補的・相乗的な相互作用により, 単核錯体や核数の低い錯体には見られない特異な物性の発現が期待される。金属イオン間の相互作用は金属イオン間の距離や配位子による架橋様式, 結合距離・角度など錯体の構造に強く依存するため, 構造を制御しながら金属イオン集積体を構築していく方法を見いだすことが重要である。

集積型金属錯体を構築する主な方法として, 1) 金属イオンと配位子の一段階自己集積, 2) 錯体そのものを構築素子とした逐次多核化 の二種類があり, 特に後者は分子構造と電子構造の設計性に優れている。本研究は2)の方法に従い, 新規構築素子の開発とこの構築素子を用いた集積型錯体の合成および構造と物性の解明を目的とした。

集積型錯体の構築素子として配位子として作用することが可能な単核錯体配位子を用いる方法が良く知られている。本研究では金属間相互作用を媒介すると考えられる π 共役系を有し剛直な錯体を与える

ビス-(2-ピリジルカルボニル) アミネート (bpca⁻) を有機配位子として含む単核錯体を配位子として用いた。更にクラスター錯体を構築素子 (クラスター配位子) として用い、より高次の集積型金属錯体の構築を目指した。

第二章 配位子として働く [M(bpca)₂] (M = Fe(II), Mn(II))

多座配位子 bpca⁻ を含む二つの単核錯体, [Fe^{II}(bpca)₂] (1), [Mn^{II}(bpca)₂] (2)に着目し、これらが配位子として作用可能なことを証明した。1, 2の合成と構造、諸性質の報告はなされていたが、錯体配位子として用いたのは本研究が初めてである。新規合成法により Hbpca を合成し、既知法に従い 1, 2 を得た。1, 2 と二当量の [Mn^{II}(hfac)₂] の反応より、三核錯体 [1{Mn^{II}(hfac)₂}] (3), [2{Mn^{II}(hfac)₂}] (4) を合成した。構造解析より、錯体配位子は bis-bidentate キレート配位子として二分子の [Mn^{II}(hfac)₂] に架橋配位していることを明らかにした。構造の詳細な検討と赤外吸収スペクトルの変化から、配位後錯体配位子に生じる構造的な変化と電子状態の変化を明らかにした。磁化率測定より、4 中の Mn²⁺ イオン間に弱い反強磁性的相互作用が働いていることが分かった。電気化学より、1 は配位子として他の金属イオンに配位した後も鉄イオンの可逆的な酸化還元挙動を保持していることが判明した。

第三章 錯体配位子 [Fe^{II}(bpca)₂], [Fe^{III}(bpca)₂]⁺ と Fe²⁺ からなる直鎖状三核錯体および一次元鎖状錯体

1, [Fe^{III}(bpca)₂]⁺ (5) を錯体配位子として用い、三核錯体と一次元鎖状錯体を合成した。ニトロメタン溶液中 1 は Fe³⁺ イオンにより酸化され、それぞれ 5 と Fe²⁺ イオンになる。Fe²⁺ イオンに 5 がターミナル配位子として配位し、二種類の三核錯体, [Fe^{II}(H₂O)₂(5)₂](ClO₄)₄ (6), [Fe^{II}(ClO₄)₂(5)₂](ClO₄)₂ (7) が生成した。反応時の化学量論を調整することで、鉄(II)-鉄(III)が交互に配列した鎖状錯体, catena-[Fe^{II}(ClO₄)₂(5)]ClO₄ (8) が得られた。N₆, O₆ いずれのサイトも二価である catena-[Fe^{II}(ClO₄)₂(1)] (9) の合成にも成功した。7, 8, 9 の O₆ サイトの Fe²⁺ イオンが過塩素酸イオンによるアキシアル配位を受けていることを構造解析より明らかにしたが、過塩素酸イオンが Fe²⁺ イオンに配位した例は極めて稀である。結合距離は既知のものより短く、過塩素酸イオンが Fe²⁺ イオンに単座配位した錯体ではもっとも結合が強いものであった。各錯体の構造の詳細を検討し、錯体配位子 1, 5 が金属イオンに配位する際、

1) bpca⁻ 配位子上の C=O が伸長, 2) Fe^{II}-N_{amide} 距離が短縮, 3) Fe^{III}-N_{amide} 距離が伸長
することを見いだした。これらの変化は錯体配位子が配位する際の電荷分布の変化により説明された。

溶液中で錯体配位子 1 が Fe³⁺ イオンにより酸化され 5 と Fe²⁺ イオンになること、また 5 が Fe²⁺ イオンに配位することにより新たな吸収帯が生じることを、可視-近赤外吸収スペクトルの測定により明らかにした。新たに生じた吸収帯は metal-to-metal 電荷移動吸収帯の可能性があると考えられる。

6, 8, 9 の磁気的な性質を調べた。6 において、N₆ サイトの Fe³⁺ イオンにスピントスオーバー的な挙動が観測された。鎖状錯体 8 は S = 1/2 のスピンの S = 2 のスピンの交互に並んだ系であり、スピン間に J = -9.8(2) cm⁻¹ の反強磁性的な相互作用が働いていること、極低温においてフェリ磁性的な挙動を示すことを明らかにした。直鎖状錯体 9 は O₆ サイトの S = 2 のスピンの孤立した系であり、このスピン間にごく弱い強磁性的な磁気的相互作用が働いていることを明らかにした。

第四章 鉄(III)三核クラスター配位子に基づく高次多核錯体および関連する錯体

単核錯体 [Fe^{III}(bpca)Cl₂(EtOH)] (10) を原料錯体とし、クラスター配位子 [Fe^{III}₃(μ₃-O)(bpca)₂Cl₄(OEt)₂] (以下 CL) を含む集積型錯体など 13 個の錯体を逐次的に合成した。

エタノール/ニトロメタン混合溶媒中、10 と一当量の水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムの反応により、クラスター配位子 CL を含む集積型錯体, [Na₂(CL)₂(EtOH)₂] (11), [K₂(CL)₂(EtOH)₂(MeNO₂)₂] (12),

catena-[K(CL)(MeNO₂)](13)が得られた。11と Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ イオンとの反応により、七核錯体[M^{II}(CL)₂(EtOH)₂] (M = Mn (14); Fe (15); Co (16)) の合成にも成功した。

CL⁻ は μ_3 -オキソイオンにより架橋された鉄(III)三核コア構造を有する。三つの Fe³⁺ イオンは五配位鉄イオンを頂点とする二等辺三角形をなす。底辺をなす二つの Fe³⁺ イオンはそれぞれ bpca⁻ による三座配位を受けているが、この bpca⁻ が同じ方向を向いて配位しているため、CL⁻ は全体として四つのカルボニル酸素を配位原子として提供することが可能である。CL⁻ の配位様式は配位を受ける金属イオンのイオン半径により二座、三座、四座配位などに変化することが確認された。具体的には、イオン半径の小さい Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ イオンに対しては二座のキレート配位子として、中程度のイオン半径を持つ Na⁺ イオンに対しては三座 + 二座の架橋配位子として、イオン半径の大きい K⁺ イオンに対しては四座 + 二座 + 二座、ないし四座 + 単座のキレート配位子として配位することを見いだした。

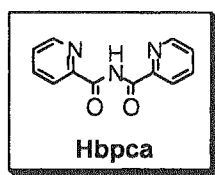
磁化率より 11, 14 ~ 16 の磁氣的性質を検討した。11 中の二つの CL⁻ は磁氣的に独立であると考えられる。磁化率と温度の積 $\chi_m T$ の温度依存性を解析した結果、Fe³⁺ イオン間に中程度の反強磁性的な相互作用が働いていること ($J = -15.23(5) \text{ cm}^{-1}$, $J' = -36.4(2) \text{ cm}^{-1}$), CL⁻ 一つあたりの基底スピン状態が $S = 3/2$ であることを明らかにした。

二つの CL⁻ が Mn²⁺ (14), Fe²⁺ イオン (15) に配位した七核錯体の磁性は 11 とは著しく異なるものであった。14, 15 の $\chi_m T$ の温度変化は CL⁻ と Mn²⁺, Fe²⁺ イオンの間に強磁性的な相互作用が働いていることを示すものであった。基底スピン状態はそれぞれ $S = 13/2$ (14), 6 (15) であり、CL⁻ の基底スピン状態が 11 における $S = 3/2$ から $S = 5/2$ に変化したことを示唆している。Co²⁺ イオンを有する 16 の磁性は 14, 15 とは異なり、CL⁻ と Co²⁺ イオンの間に反強磁性的な相互作用が働いていることを示唆するものであった。

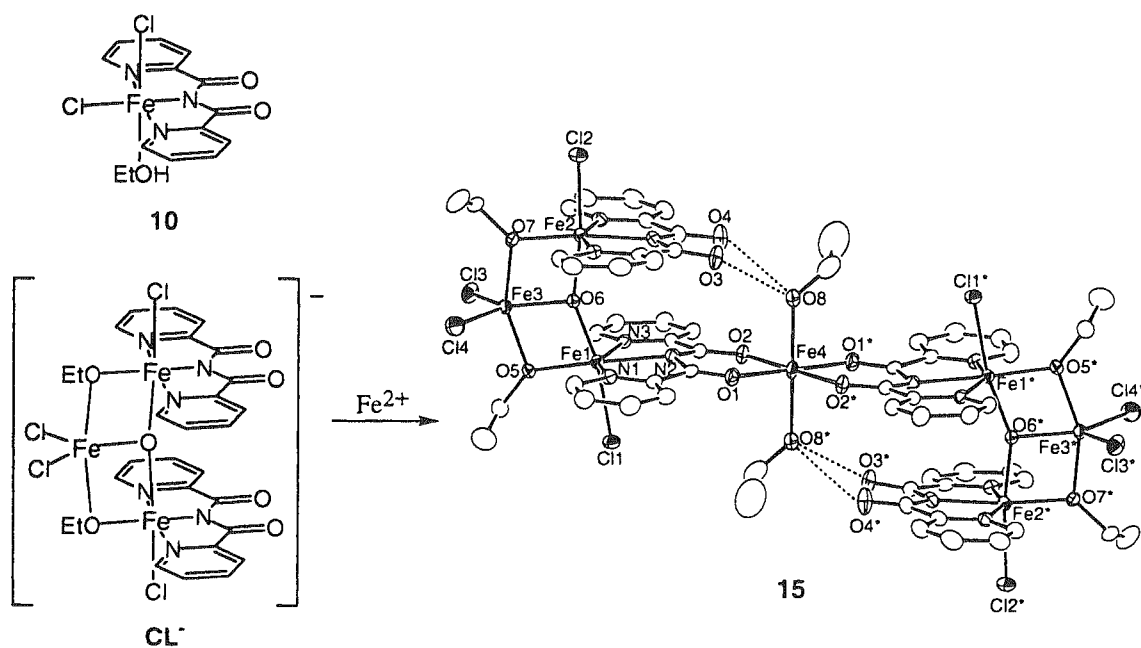
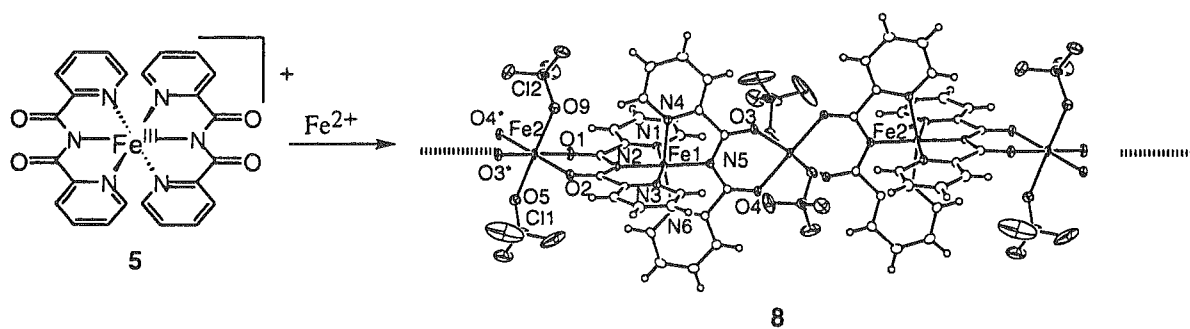
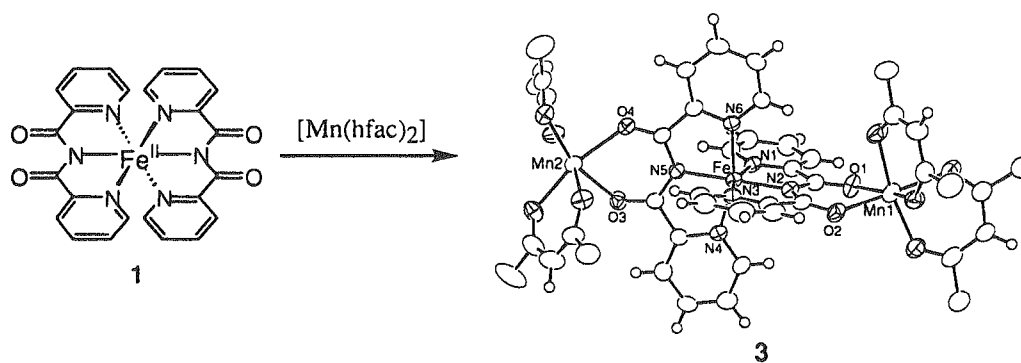
クラスター配位子は配位様式の多様性と磁氣的性質の興味深さから、集積型金属錯体構築の際の構築素子として極めて有効であることを本章で明らかにした。

第五章 今後の展望

本研究では、錯体配位子 [M(bpca)₂]ⁿ⁺ およびクラスター配位子 [Fe^{III}₃(μ_3 -O)(bpca)₂Cl₄(OEt)₂]⁻ が集積型金属錯体の構築素子として極めて有用であることを明らかにした。本研究を基に、錯体配位子 [M(bpca)₂]ⁿ⁺ を構築素子とした多次元構造や、クラスター配位子 [Fe^{III}₃(μ_3 -O)(bpca)₂Cl₄(OR)₂]⁻ を構築素子とするディスクリートな高次集積型金属錯体の創出が可能と考えられ、金属イオン集積系化合物の化学の更なる研究の展開が期待される。



Hbpca =
Bis(2-pyridylcarbonyl)amine



論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属イオン集積型錯体の合理的な合成法の開発をめざし著者が行った錯体合成に関する研究、および、合成した新規錯体の構造、磁気的性質などの研究成果をまとめたものである。著者は、表題の有機配位子 bpca を含む遷移金属錯体配位子および遷移金属クラスター配位子を利用することにより、さまざまな核数の多核金属錯体を合理的に合成出来ることを示し、錯体配位子やクラスター配位子を利用する手法が合成法として有用であることを明らかにした。本研究の主な成果は以下のとおりである。

(1) 配位子として働く $[M(bpca)_2]$ 。

bpca を含むマンガンや鉄の単核錯体 $[M(bpca)_2]$ ($M = Mn(II), Fe(II)$) が架橋配位子として働くことを種々の三核錯体の合成により示し、その構造と磁気的・電気化学的性質を明らかにした。これにより、単核錯体 $[M(bpca)_2]$ が集積型錯体の構築素子として利用可能であることを初めて明らかにした。

(2) $[Fe(bpca)_2]^{n+}$ を架橋配位子とする鉄(II)均一原子価一次元錯体、および、鉄(II) / 鉄(III) 混合原子価一次元錯体。

2 価および 3 価の鉄イオンを含む bpca 錯体 $[Fe(bpca)_2]^{n+}$ を上手に使い分けることにより、鉄(II)均一原子価一次元錯体、および、鉄(II) / 鉄(III) 混合原子価一次元錯体を合成した。これらは、極めて類似した一次元構造をもち、鉄イオンの酸化数のみが異なっている。このような例はほとんど知られておらず興味深い化合物系である。混合原子価錯体中では、交互に配列している鉄(II)-鉄(III)イオン間に反強磁性的な相互作用が働いており、極低温域においてフェリ磁性的な挙動を示すことを明らかにした。

(3) 鉄(III)クラスター配位子を利用する高次集積型金属錯体の構築。

bpca を含む鉄(III) イオンを μ_3 -オキソイオンにより架橋し、三核鉄(III)クラスター錯体配位子を創成した。このクラスター配位子を用いることにより核数の高い種々の集積型金属錯体を容易に合成することが可能となった。クラスター配位子は配位を受ける金属イオンのイオン半径に応じ様々な配位様式をとること、また、クラスター配位子と鉄(II)およびマンガン(II)イオンよりなる七核錯体において、高いスピン多重度をもつ基底状態が実現していることが明らかとなった。

本論文は著者が自立して研究活動を行うに必要な高度な研究能力と学識を有していることを示している。よって、梶原孝志提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。